

D2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/52

H01M 4/32 H01M 10/30

H01M 10/34

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802118.8

[43] 公开日 2000 年 3 月 1 日

[11] 公开号 CN 1246204A

[22] 申请日 1998.1.12 [21] 申请号 98802118.8

[30] 优先权

[32] 1997.1.30 [33] JP [31] 33126/97

[32] 1997.8.27 [33] JP [31] 247778/97

[32] 1997.9.24 [33] JP [31] 278118/97

[86] 国际申请 PCT/JP98/00098 1998.1.12

[87] 国际公布 WO98/34290 日 1998.8.6

[85] 进入国家阶段日期 1999.7.28

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 矢野睦 铃木修一 德田光纪

野上光造 木本卫 藤谷伸

西尾晃治

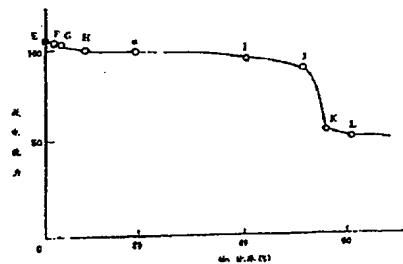
[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所  
代理人 李晓舒

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 密封碱性蓄电池

[57] 摘要

一种密封碱性蓄电池，采用包括固溶体元素 Mn 的 NiOOH 作为正电极活性材料，γ 比率为 65—100%。一种密封碱性蓄电池，采用包括以稀土元素或稀土化合物作添加剂或涂层的 NiOOH 作为正电极活性材料，以稀土元素测算，其所占的比率为 0.05 至 5 重量%。一种密封碱性蓄电池，它的正电极活性材料 NiOOH 的 X 射线衍射图样的晶面(003)内的尖峰半宽为 0.8°以上。长期充电—放电循环电池内的压力不会大量增加，因而电解质难以泄漏。



ISSN 1008-4274

升高。

在第二电池中，NiOOH 中具有至少一种稀土元素和/或至少一种稀土化合物作为添加剂，稀土元素和 NiOOH 的比率为 0.05 至 5 重量%。在第三电池中，NiOOH 粒子表面上至少涂有一稀土元素和/或稀土化合物涂层，稀土元素和 NiOOH 的比率为 0.05 至 5 重量%。当作为添加剂或涂层的所含的稀土元素和/或稀土化合物的数量按稀土元素和 NiOOH 的比率计小于 0.05 重量% 时，正电极的氧气超压不会充分增加，因而不能充分地抑制充电过程中的氧气释放。另一方面，当添加剂或涂层的含量超过 5 重量% 时，所装入的作为活性材料的 NiOOH 的数量减少，因而降低了放电能力。

所述稀土元素是下列 17 种元素的概括性术语：Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu。稀土化合物比如有氧化物，氢氧化物，氯化物和碳化物。为增加正电极的氧化超压，最好采用 Y, Eu 和 Yb 作为稀土元素，采用 Y 化合物、Er 化合物和 Yb 化合物作为稀土化合物。

完全充电时，作为正电极活性材料的 NiOOH 中 Ni 的价数最好为 3.0 至 3.8。如果其中 Ni 的价数小于 3.0，则难以达到充足的放电能力。NiOOH 中 Ni 的价数不会超过 3.8。即使电池完全充电后再连续地充电，氧气只能通过水的分解产生，Ni 的价数决不会超过 3.8。

例如，利用 NaClO 之类的氧化剂将氢氧化镍氧化，可以得到 NiOOH。

NiOOH 中至少有一种固溶体元素，选自 Mn, Zn, Co, Bi 和诸多稀土元素。当使用包括上述任何一种元素作为固溶体元素的 NiOOH 时，可进一步增加正电极的氧气超压。NiOOH 的固溶体元素的比率最好为 5-50%，由下式定义：

$$\text{固溶体元素的比率} (\%) = \{X/(X + N)\} \times 100$$

其中 X 表示 NiOOH 中所含的固溶体元素的原子数，N 表示 NiOOH 中所含的 Ni 的原子数。

若固溶体元素的比率太小，则不能有效地增加正电极的氧气超压。若固溶体元素的比率太大，则装在给定容积内的氢氧化镍的数量减少，造成放电能力下降。

形成在第三电池上的涂层例如可这样获得：将氢氧化镍粉末加入稀土元素的盐溶液中，加入氢氧化钠溶液并搅拌来调节所形成溶液的 pH 值，将溶液搅拌 30 至 60 分钟，从而利用化学方法使稀土元素析出而在氢氧化镍的颗

差。相应地，通过将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  氧化所获得的  $\text{NiOOH}$  的结晶度也较差。

$\text{NiOOH}$  可包括选自  $\text{Bi}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Y}$  和  $\text{Zn}$  中的至少一种元素作为固溶体元素。如果  $\text{NiOOH}$  包括上述元素中的任何一种作为固溶体元素，则可抑制  $\text{NiOOH}$  发生膨胀。 $\text{NiOOH}$  中固溶体元素的比率最好是 5 至 50 %。

如果固溶体元素的比率太低，则不能有效地抑制  $\text{NiOOH}$  发生膨胀。如果该比率太大，则可装入的  $\text{NiOOH}$  的量下降，导致放电能力下降。

由于第四电池的正电极活性材料使用  $\text{NiOOH}$ ，其结晶度差，在充电-放电期间，质子易于移动，因此在长时期充电-放电循环中活性材料的效用可以很好地保持。而且，由于活性材料的效用可以很好地保持较长的时间，

在充电期间电池内的压力很少增加，因而，长时间的充电-放电循环后，电解质也很难泄漏。

图 1 是按一实施例制成的 Ni-Zn 蓄电池的局部剖视图。

图 2 示出了在第一次循环时 Mn 的比率和放电能力之间的关系。

图 3 为一实施例中所制备的  $\text{NiOOH}$  的 X 射线衍射图样的一部分，其半

宽度为 0.1 °。

下面在优选实施例的基础上详细描述本发明。应该注意，本发明不局限于下述实施例，在不脱离本发明范围的情况下，可对其进行适当的修改。

#### (实验 1)

在该实验中，对于在密封碱性蓄电池中采用  $\text{Zn}$  作为负电极活性材料，采用包括固溶体元素 Mn 的  $\text{NiOOH}$ ，二氧化锰或氧化镍和二氧化锰的混合物作为正电极活性材料的情况，得出了在各种充电-放电循环中电池容量的保持率和有泄漏问题的电池的数量。

#### (实施例 1)

##### [正电极的制备]

按 Ni 和 Mn 的原子比 4:1 的比例将浓度为 0.1 摩尔/升的硫酸镍溶液和浓度为 0.1 摩尔/升的硫酸锰溶液混合。然后，将 100ml 这样制成的混合溶液和 100ml 的 5 重量 % 的氨水溶液同时注入槽中的水中，将槽中的溶液在 35 °C 的温度下混合 1 小时。然后，通过滴加 20 重量 % 的氢氧化钠溶液将槽内溶液调整到 pH 11 并同时搅拌，再将得到的溶液搅拌 1 小时，搅拌过程中利用带有自动温度补偿功能的 pH 计监测溶液的 pH 值，从而每当 pH 值略微下降时，滴加 20 重量 % 的氢氧化钠水溶液，使溶液的 pH 值总保持在 11 ± 0.3。结果，